

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-188199

(P 2 0 0 0 - 1 8 8 1 9 9 A)

(43) 公開日 平成12年7月4日 (2000. 7. 4)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
H05H 1/24		H05H 1/24	
1/46		1/46	A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-364821

(22) 出願日 平成10年12月22日 (1998. 12. 22)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 末崎 穰

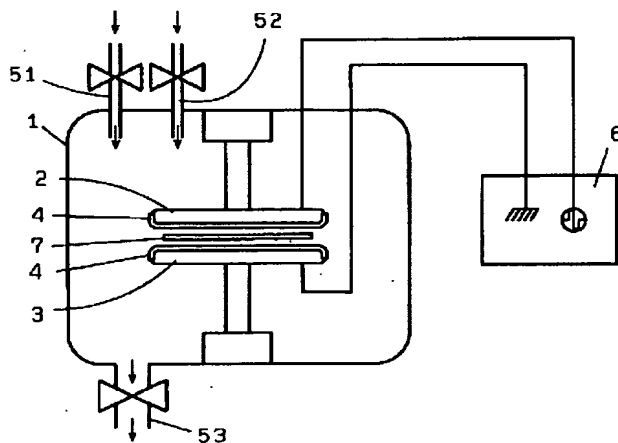
大阪市北区西天満2-4-4 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 撥水化処理品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 撥水化処理の処理効率が著しく向上し、生産性を高めることができるとともに処理コストが低減される撥水化処理品の製造方法を提供する。

【解決手段】 フッ素含有化合物のガスを0.5～4体積%含有する大気圧近傍圧力の窒素ガス雰囲気下において、対向電極2、3の少なくとも一方の対向面に固体誘電体4を設置し、上記対向電極2、3と固体誘電体4の間又は固体誘電体4同士の上に基材7を配置し、当該対向電極2、3間にプラズマ放電開始電圧の130～180%の強度の電界を、プラズマ発生時間が3～15秒になるように印加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素含有化合物のガスを0.5～4体積%含有する大気圧近傍圧力の窒素ガス雰囲気下において、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、上記対向電極と固体誘電体の間又は固体誘電体同士の上に基材を配置し、当該対向電極間にプラズマ放電開始電圧の130～180%の強度の電界を印加することと特徴とする撥水化処理品の製造方法。

【請求項2】 プラズマ発生時間が3～15秒であることを特徴とする請求項1記載の撥水化処理品の製造方法。

【請求項3】 上記対向電極間に印加する電界が、パルス電界であることを特徴とする請求項1又は2記載の撥水化処理品の製造方法。

【請求項4】 上記パルス電界の立ち上がり時間が100μs以下、周波数が0.5～100kHzであることを特徴とする請求項3記載の撥水化処理品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、撥水化処理品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】防水・防汚の観点から撥水化処理は重要な技術である。撥水化処理の方法としては、フッ素やシリコンを湿式コーティングする方法が一般的である。一方、プラズマ放電処理により基材表面にフッ素含有基を導入して撥水化を行う方法（特開平10-154598号公報）も知られている。プラズマ放電による撥水化処理は、気化したフッ素含有化合物をプラズマ中に導き、基材表面に反応させることによりフッ素含有基を導入するものである。湿式法による撥水化処理の多くがフッ素やシリコンを基材表面に堆積させるだけであるのに対し、プラズマ放電処理では基材本体と基材表面との間に化学的な結合が形成されるため耐久性に優れた撥水化処理品が得られる。

【0003】さらに、乾式処理であるため溶剤を必要とせず、環境への負荷が小さい。また、布地のような内部構造を有する物に対しても、内部の繊維にまで撥水化を施すことが可能である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】プラズマ放電処理による撥水化処理は上記のごとく有用な特徴を有するものであるが、湿式処理に対して生産性に劣る。これは、プラズマ放電処理による撥水化処理が、基材の材質にもよるが、十分な撥水性を得るために数十秒の処理時間が必要であることによる。これにより、大量の基材を単位面積当たり短時間に撥水化処理するためにはプラズマ放電処理設備を大型化せざるをえず、設備費の処理コストへの転嫁により湿式法との競合が困難となっている。特に、オレフィン系不織布などにおいて（元来親水性ではない

が）、より疎水性を向上させるような処理では、プラズマ反応によるフッ素含有化合物との反応速度が遅いことから、非常に長時間の処理が必要となっていた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、プラズマ放電を利用した撥水化処理について鋭意検討した結果、常圧プラズマ放電処理において特定の特定のガス組成および特定の放電電界条件下において、撥水化処理の効率が著しく向上することを見出した。

【0006】すなわち、本発明の撥水化処理品の製造方法は、フッ素含有化合物のガスを0.5～4体積%含有する大気圧近傍圧力の窒素ガス雰囲気下において、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、上記対向電極と固体誘電体の間又は固体誘電体同士の上に基材を配置し、当該対向電極間にプラズマ放電開始電圧の130～180%の強度の電界を印加するものである。

【0007】本発明において使用される主たる雰囲気ガスは窒素ガスである。窒素ガスはヘリウムガスやアルゴンガスといった常圧プラズマ処理で一般に使用されるガスに比してプラズマ放電電圧を高く設定できるため、プラズマのエネルギーレベル、すなわちプラズマ反応における活性化エネルギーが上昇し、これが撥水化処理の処理時間短縮を可能にすると考えられる。

【0008】本発明において使用されるフッ素含有化合物のガスとしては、特に限定されず、例えば、4フッ化炭素（ CF_4 ）、6フッ化炭素（ C_2F_6 ）、6フッ化プロピレン（ C_3F_8 ）、8フッ化シクロブタン（ C_4F_{10} ）、等のフッ素-炭素化合物、1塩化3フッ化炭素（ CClF_3 ）等のハロゲン-炭素化合物；6フッ化硫黄（ SF_6 ）等のフッ素-硫黄化合物等が挙げられる。安全上の観点から、有害ガスであるフッ化水素を発生しない4フッ化炭素、6フッ化炭素、6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタンを用いることが好ましい。

【0009】上記フッ素含有化合物の混合比は、低すぎると撥水処理が不十分となり、高すぎるとプラズマ放電が不安定となり撥水処理がプラズマ処理面内で不十分・不均一となるばかりでなく、アーク放電の発生により基材に穿孔や炭化のダメージが生じやすくなるため、全雰囲気ガス中0.5～4体積%に限定され、好ましくは1～3体積%である。

【0010】本発明において大気圧近傍の圧力下とは、通常100～800Torrの圧力下を指すが、特に圧力調整が容易で装置が簡便になる700～780Torrの範囲が好ましい。

【0011】本発明の撥水化処理品の製造方法は、上記雰囲気下において、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、上記対向電極と固体誘電体の間又は固体誘電体同士の上に基材を配置し、当該対向電極間に、プラズマ放電処理を行うものである。

10

20

30

40

50

【0012】上記対向電極としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。

【0013】上記対向電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0014】上記固体誘電体は、上記電極の対向面の一方又は双方に設置する。この際、固体誘電体と、固体誘電体が設置される側の電極が密着し、かつ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じるためである。

【0015】上記固体誘電体の材質としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック；ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物；チタン酸バリウム等の複酸化物などが挙げられる。

【0016】また、上記固体誘電体は、比誘電率が2以上（25℃環境下、以下同）であることが好ましい。比誘電率が2以上の誘電体の具体例としては、ポリテトラフルオロエチレン、ガラス、金属酸化膜等を挙げることができる。さらに高密度の放電プラズマを安定して発生させるためには、比誘電率が10以上の固定誘電体を用いることが好ましい。比誘電率の上限は特に限定されるものではないが、現実の材料では18、500程度のものが知られている。比誘電率が10以上の固体誘電体としては、酸化チタニウム5～50重量%、酸化アルミニウム50～95重量%で混合された金属酸化物皮膜、または、酸化ジルコニウムを含有する金属酸化物皮膜からなり、その被膜の厚みが10～1000μmであるものを用いることが好ましい。

【0017】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生するため厚みが0.01～4mmであることが好ましい。

【0018】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、1～50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でない。50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させることが困難である。

【0019】本発明においては、上記対向電極と固体誘電体の間又は固体誘電体同士の間には基材を配置する。上記基材は特に限定されず、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル

樹脂等のプラスチック；ガラス；セラミック；金属などが挙げられる。基材の形状としては、板状、フィルム状等のものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0020】本発明においては、上記対向電極間にプラズマ放電開始電圧の130～180%の強度の電界を印加する。ここで、プラズマ放電開始電圧とは、電極間に印加する電圧を徐々に上昇させたときにストリーマ放電からグロー放電に移行する電界強度であり、均一な発光が生じることを目安とする。

【0021】プラズマ放電開始電圧の130%より低い電界強度で処理を行うと撥水処理の進行が遅く処理効率の改善効果が小さい。また、プラズマ放電開始電圧の180%より高い電界強度で処理を行うと、処理表面のエッチングが優位となり、フッ素含有基の取り込みが進行しない。加えて、印加される電界強度が高いとアーク放電が起こり易くなり、基材にダメージを与える危険性が高くなる。

【0022】上記基材への電界印加時間は3～15秒であり、好ましくは5～15秒である。3秒未満では撥水処理が不十分であり、15秒より長時間のプラズマ処理を行っても撥水性が低下する。

【0023】また、印加する電界はパルス電界が好ましい。パルス波形はインパルス型、方形波型、変調型の波形のいずれでもよく、さらに印加電界が正負の繰り返しであっても、正又は負のいずれかの極性側に電界が印加される片波状の波形でもよい。

【0024】上記パルス電界の立ち上がり時間は100μs以下であることが好ましい。このような高速のパルスを印加することは高密度のプラズマの発生につながり、処理を高速連続化するうえで重要である。ここで立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正である時間を指す。

【0025】パルス電界の立ち上がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われ、パルスの立ち上がり時間が100μsを超えると、放電状態がアークに移行しやすく不安定なものとなり、パルス電界による高密度プラズマ状態を期待できなくなる。また、立ち上がり時間は早いほうがよいが、常圧でプラズマが発生する程度の大きさの電界強度を有し、かつ、立ち上がり時間が早い電界を発生させる装置には制約があり、現実的には40ns未満の立ち上がり時間のパルス電界を実現することは困難であり、より好ましくは立ち上がり時間が50ns～5μsである。

【0026】また、パルス電界の立ち下がり時間も急峻であることが好ましく、立ち上がり時間と同様の100μs以下であることが好ましい。このように設定できるパルス電源としては、ハイデン研究所製、半導体素子：LXYS社製、型式「TO-247AD」が挙げられる。

【0027】上記パルス電界の周波数は、0.5～10

10

20

30

40

50

0 kHzであることが好ましい。0.5 kHz未満であるとプラズマ密度が低いため処理に時間がかかりすぎ、100 kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。より好ましくは、1 kHz以上であり、このような高周波数のパルス電界を印加することにより、処理速度を大きく向上させることができる。

【0028】また、上記パルス電界におけるパルス継続時間は、1~1000 μ sであることが好ましい。1 μ s未満であると放電が不安定なものとなり、1000 μ sを超えるとアーク放電に移行しやすくなる。より好ましくは、3 μ s~200 μ sである。ここで、パルス継続時間とは、ON、OFFの繰り返しからなるパルス電界における、パルスが連続する時間をいう。さらに、放電を安定させるためには、放電時間1ms内に、少なくとも1 μ s継続するOFF時間を有することが好ましい。

【0029】なお、微細孔を有する基材や、低融点の材質からなる被処理物に対しては、上記パルス電界（基本パルス電界）に、周波数50~500 Hz、デューティ比（単位時間当たり、電界がONになっている時間）20~70%であるパルス電界（変調パルス電界）により変調された波形を用いるとよい。基材によっては極わずかなストリーマの発生も抑制したい場合があり、上記周波数及びデューティ比の範囲の変調を施すことによりこのようなデリケートな処理も可能である。また、パルス電界の印加において、直流を重ねてもよい。このようなプラズマ処理により、撥水化に要する処理時間は従来の1/2以下に低減される。

【0030】（作用）本発明の撥水化処理品の製造方法は、フッ素含有化合物のガスを0.5~4体積%含有する大気圧近傍圧力の窒素ガス雰囲気下において、対向電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、上記対向電極と固体誘電体の間又は固体誘電体同士の間には、基材を配置し、当該対向電極間にプラズマ放電開始電圧の130~180%の強度の電界を印加するものであるから、高い電界強度の雰囲気中でプラズマ処理を施せるため、撥水化処理の処理効率が著しく向上し、生産性を高めることができるとともに処理コストが低減される。

【0031】なお、プラズマ発生時間が3~15秒になるようにすることにより、撥水化処理を効率的に行うことができる。

【0032】また、上記対向電極間に印加する電界が、パルス電界であることにより、上記作用に加えて、電界集中によるアーク放電の発生を避けることが可能となる。

【0033】さらに、上記パルス電界の立ち上がり時間が100 μ s以下、周波数が0.5~100 kHzであることにより、上記作用に加えて、プラズマ密度を低下させることなしに、アーク放電に移行しにくく、効率的な処理が可能となる。

【0034】

【実施例】以下に実施例を示すが本発明はこれによってなんら限定されるものではない。図1に本発明に使用されるプラズマ処理装置の一例を示す。金属製チャンバー1内に、上部電極2〔ステンレス（SUS304）製、大きさ=150×100mm〕と下部電極3〔ステンレス（SUS304）製、大きさ=150×100mm〕が金属チャンバー1と絶縁された状態で配置される。上部電極2及び下部電極3の電極対向面は1.5mm厚のAl₂O₃の溶射膜の誘電体4（誘電率12）によって被覆されており、電極間距離（誘電体膜間の距離）は2mmである。

【0035】（実施例1）上記プラズマ処理装置を用いて、まず、油回転ポンプ（図示せず）で、排気管53から装置内が1 Torrになるまで排気を行った後、窒素ガスをガス導入管51から、装置内が745 Torrになるまで導入した。次に、6フッ化プロピレンをガス導入管52から、装置内が760 Torr（6フッ化プロピレンの分圧15 Torr、2.0体積%）になるまで導入した。次いで、パルス電源6（ハイデン研究所製、半導体素子：LXYS社製、型式「TO-247A-D」）により、電極間に立ち上がり時間5 μ s、周波数5 kHz、パルス幅100 μ sの波形のパルス電界を印加し、電圧を徐々に上昇して放電状態を確認したところ、約4 kVでストリーマ放電が始まり、6 kVでプラズマグロー放電特有の均一な発光状態となった。

【0036】次に、一旦電圧の印加を止め、下部電極3上に基材7としてポリエステルフィルムを配置し、同様の操作により放電の準備をした後、10 kVの印加電圧（放電開始電界強度の167%）でプラズマ放電処理を行った。プラズマ放電処理発生したプラズマはグロー放電に特有の均一な発光状態であった。

【0037】（実施例2）印加電圧を8 kV（放電開始電界強度の133%）としたこと以外は実施例1と同様にしてプラズマ放電処理を行った。

【0038】（比較例1）窒素ガスに替えてアルゴンガスを使用したこと以外は実施例1と同様にしてプラズマ放電状態を確認した。約2.4 kVでストリーマ放電が始まり、2.8 kVでプラズマグロー放電特有の均一な発光状態となった。次に、下部電極3上にポリエステルフィルムを配置し、印加電圧を8 kV（放電開始電界強度の133%）としたこと以外は実施例1と同様にしてプラズマ放電処理を行った。

【0039】（比較例2）印加電圧を7 kV（放電開始電界強度の117%）としたこと以外は実施例1と同様にしてプラズマ放電処理を行った。

【0040】（比較例3）印加電圧を11.5 kV（放電開始電界強度の192%）としたこと以外は実施例1と同様にしてプラズマ放電処理を行った。放電中にアーク放電が発生し、ポリエステルフィルムに穿孔が生じた。

【0041】（比較例4）窒素ガスの分圧を758 Torr、6フッ化プロピレンガスの分圧を2 Torr（0.26体積％）としたこと以外は実施例1と同様にしてプラズマ放電処理を行った。

【0042】（比較例5）6フッ化プロピレンガスの分圧を40 Torr（5.3体積％）としたこと以外は実施例1と同様にしてポリエステルフィルムに撥水化処理を行った。放電中にアーク放電が発生し、ポリエステルフィルムに穿孔が生じた。

【0043】実施例1、2、比較例1～5において、プラズマ処理時間を5～30秒の範囲で変化させたときのポリエステルフィルムの耐水接触角の変化を図2に示す。なお、対水接触角はプラズマ処理後すぐに協和界面科学社製接触角計、型式「CA-X150型」を用いてフィルム上の5点で測定し、その平均値を求めた。

【0044】（実施例3）実施例1において基材7をポリエチレン不織布に替えたこと以外は実施例1と同様にして、プラズマ処理を行った。

【0045】（実施例4）フッ素含有化合物を6フッ化プロピレンに替えて4フッ化炭素を使用し、基材7をポリエチレン不織布に替えたこと以外は実施例1と同様にしてプラズマ処理を行った。

【0046】（比較例6）窒素ガスに替えてヘリウムガスを使用したこと以外は実施例1と同様にしてプラズマ放電状態を確認した。約2.0 kVでストリーマ放電が始まり、2.5 kVでプラズマグロー放電特有の均一な発光状態となった。次に、下部電極3上にポリエチ

レン不織布を配置し、印加電圧を4 kV（放電開始電界強度の160％）としたこと以外は実施例1と同様にしてプラズマ放電処理を行った。

【0047】実施例3、4、比較例5において、プラズマ処理時間を5～30秒の範囲で変化させたときのポリエチレン不織布の耐水接触角の変化を図3に示す。なお、対水接触角はプラズマ処理後すぐに協和界面科学社製接触角計、型式「CA-X150型」を用いてフィルム上の5点で測定し、その平均値を求めた。

【0048】

【発明の効果】本発明の撥水化処理品の製造方法は上述の如き構成となされているので、撥水化処理の処理効率が著しく向上し、生産性を高めることができるとともに処理コストが低減される。

【0049】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の撥水化処理品の製造方法に使用されるプラズマ処理装置の一例を示す説明図である。

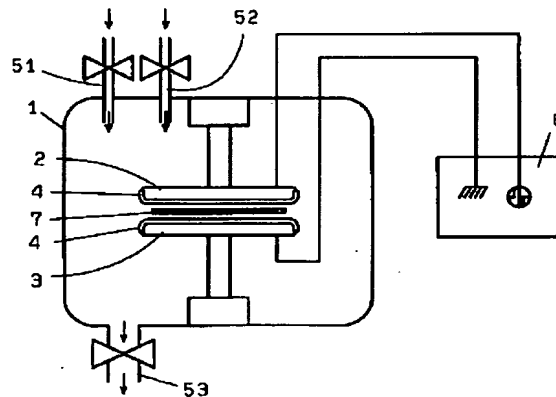
【図2】実施例1、2、比較例1～5において、ポリエステルフィルムの耐水接触角の変化を示したグラフである。

【図3】実施例3、4、比較例6において、ポリエチレン不織布の耐水接触角の変化を示したグラフである。

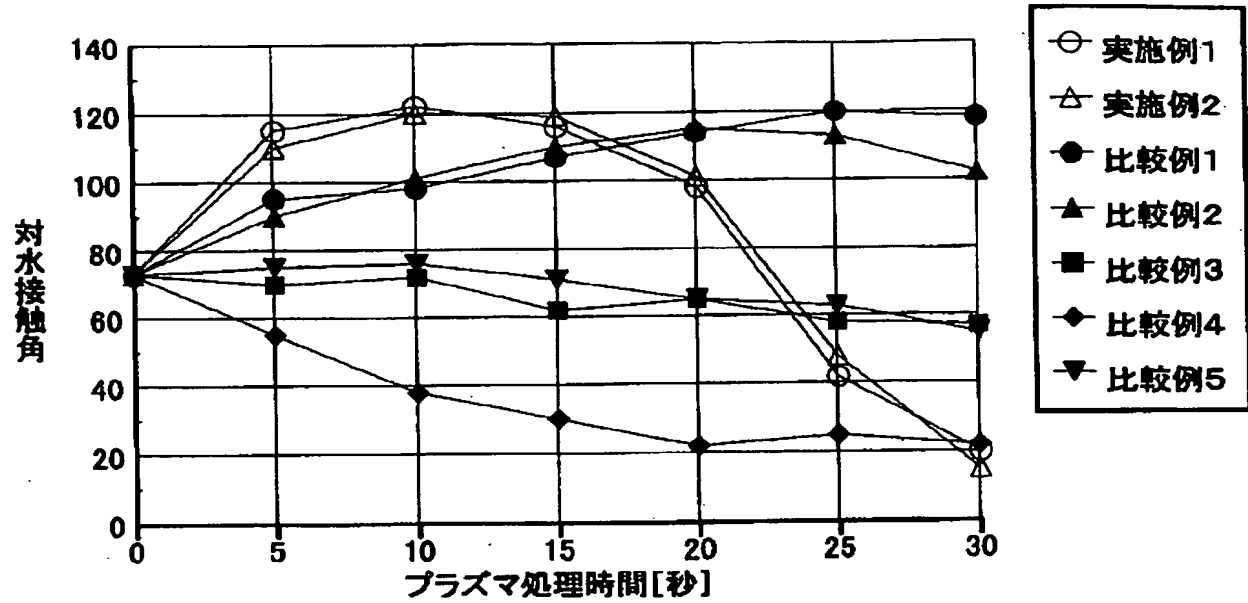
【符号の説明】

- 2 上部電極
- 3 下部電極
- 4 誘電体

【図1】



【図2】



【図3】

